

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228409

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 55/02	L M E	7308-4 J		
25/12	L D Y	9166-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 19 頁)

(21)出願番号 特願平5-14802

(22)出願日 平成 5 年(1993) 2 月 1 日

(71)出願人 390034186

モンサント化成株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

(72)発明者 石賀 成人

三重県四日市市東邦町 1 番地 モンサント
化成株式会社内

(72)発明者 鴨下 竜児

三重県四日市市東邦町 1 番地 モンサント
化成株式会社内

(72)発明者 柏木 浩樹

三重県四日市市東邦町 1 番地 モンサント
化成株式会社内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

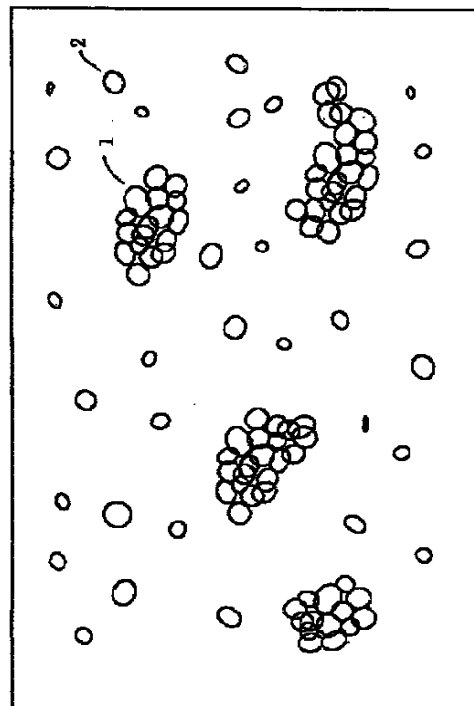
(54)【発明の名称】 グラフト共重合樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】優れた加工性、耐衝撃性及び耐薬品性を示すグラフト共重合樹脂組成物を提供する。

【構成】2種類のABS樹脂とAS樹脂のブレンドからなるグラフト共重合樹脂組成物。ただし、各共重合樹脂はその組成及び配合比率について重量的条件の限定があり、またABS樹脂の一つはゴム粒子がブドウ状の凝集構造を持ち、AS樹脂は含有量0であってもよい。

【効果】前記目的を達成しうる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】下記に示すグラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び硬質重合体Cを、下記(1)～(3)の組成比率で含んでなることを特徴とする、グラフト共重合樹脂組成物。

グラフト共重合体A：グラフト共重合体Aは、下記の通りに定義されるものである。

(1) 重量平均粒子径が0.10～0.65 μ mであるゴム質重合体ラテックス10～80重量部（固形分基準）の存在下に、芳香族ビニル単量体30～80重量%、シアン化ビニル単量体20～70重量%及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物20～90重量部を乳化重合させて得たグラフト共重合体であること、(2) ゴム質重合体100重量部に対して、20～120重量部の芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体が化学的に結合していること、

(3) ゴム質重合体が、分散した球状粒子の形態を有すること。

グラフト共重合体B：グラフト共重合体Bは、下記の通りに定義されるものである。

(1) 共役ジエン系単量体60重量%以上と、これと*

グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

$$0.05 \leq \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.50 \quad (1)$$

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

【数2】

硬質共重合体C

$$0.00 \leq \frac{\text{硬質共重合体C}}{\text{グラフト共重合体A及びB+硬質共重合体C}} < 0.90 \quad (2)$$

グラフト共重合体A及びB+硬質共重合体C

【数3】

30

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 \leq \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB+硬質共重合体C}} < 0.50 \quad (3)$$

グラフト共重合体A及びB+硬質共重合体C

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、グラフト共重合樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、特定のグラフト共重合体二種又は特定のグラフト共重合体二種と硬質共重合体とからなる、耐衝撃性、耐薬品性及び良好な成形加工性を有し、それ自身が耐衝撃性材料として使用されるばかりでなく、これを他の樹脂に配合して耐衝撃性樹脂組成物をつくるのにも有用なグラフト共重合樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】耐衝撃性樹脂を得る方法の一つとしてグラフト共重合法は周知のものであって、ゴム質重合体（例えば、共役ジエン系重合体のラテックス）の存在下に、樹脂質重合体を与えるべき単量体（例えば、スチレン+アクリロニトリル）を重合させることによって製造されるグラフト共重合樹脂組成物は、耐衝撃性樹脂とし※50

*共重合可能なビニル単量体40重量%以下との単量体混合物を、乳化重合法によって得られた重量平均粒子径が0.05～0.2 μ mであるゴム質重合体ラテックス10～80重量部（固形分基準）の存在下に、芳香族ビニル単量体12～80重量%、シアン化ビニル単量体8～70重量%、共役ジエン系単量体2～60重量%及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物20～90重量部を乳化重合させて得たグラフト共重合体であること、(2) ゴム質重合体100重量部に対して、10～70重量部の芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体が化学的に結合していること、(3) ゴム質重合体が、一次粒子が凝集した、平均粒子径が0.4～3.0 μ mのブドウ状二次粒子を含有すること。

硬質共重合体C：硬質共重合体Cは、下記の通りに定義されるものである。

(1) 芳香族ビニル単量体30～80重量%、シアン化ビニル単量体20～70重量%及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物を重合させて得た硬質共重合体。

【数1】

※て広く使用されている。これらのうちで、ポリブタジエン/スチレン/アクリロニトリルからなるグラフト共重合体は、ABS樹脂として著名である。

【0003】しかしながら、例えばABS樹脂では、応力負荷状態で特定の薬品と接触すると、亀裂が発生して、著しい場合には破断する現象が観察されるなど、耐薬品性等の性質も劣るものであった。これらの性質において優れた樹脂を得るため、ABS樹脂中のアクリロニトリル成分の含有割合を増加させる方法（例えば、特開昭47-5594号公報）、ABS樹脂とアクリルゴム/スチレン/アクリロニトリル（ASA樹脂）を混合する方法（特公昭54-40258号公報）、ABS樹脂にアクリル酸エステル系重合体を混合する方法（特公昭63-22222号公報）、特徴ある2種のグラフト共重合体を混合する方法（特公昭57-22064号公報、特開平2-175745号公報）等が提案されている。

【0004】しかしながら、これらの技術は存在する課題に対し、それなりに解決を与えたものとして有意義なものと言い得るが、本発明者らが知る限りでは、完全に満足すべきものではない。すなわち、提案された方法のうち、特開昭47-5594号公報、特公昭54-40258号公報等では、射出成形物の表面状態に不良現象、例えば、フローマークと言われる表面外観不良、又は、表面剥離現象が観察されることがあり、押出し成形物の表面状態にダイバンドと言われる表面外観不良が観察されることがあり、使用上大きな問題となっていた。

【0005】また、特公昭57-22064号公報及び特開平2-175745号公報に提案されているものでは、耐薬品性が不十分であり、より耐薬品性が必要とされる分野では、やはり使用上問題となっていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決することを目的とし、特定の平均粒子径を有する2種類のゴム質重合体を、各々個々に、特定のグラフト率となるように、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体からなる単量体混合物を、乳化重合法によりグラフト重合反応してなる、特徴ある粒子形態を有するグラフト共重合体(A)、(B)と、これらと親和性を有する硬質共重合体(C)を均一に混合することによって、この目的を達成しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】しかして本発明の要旨とするところは、下記に示すグラフト共重合体A、グラフト共重合体B及び硬質重合体Cを、下記(1)～(3)の組成比率で含んでなることを特徴とする、グラフト共重合樹脂組成物に存する。

【0008】グラフト共重合体A：グラフト共重合体Aは、下記の通りに定義されるものである。

(1) 重量平均粒子径が0.10～0.65 μ mであるゴム質重合体ラテックス10～80重量部(固形基準)の存在下に、芳香族ビニル単量体30～80重量

＊グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

$$0.05 \leq \frac{\text{グラフト共重合体Aからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}} < 0.50 \quad (1)$$

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

【0012】

※40※【数5】

硬質共重合体C

$$0.00 \leq \frac{\text{硬質共重合体C}}{\text{グラフト共重合体A及びB+硬質共重合体C}} < 0.90 \quad (2)$$

グラフト共重合体A及びB+硬質共重合体C

【0013】

★ ★【数6】

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 \leq \frac{\text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体}}{\text{グラフト共重合体A及びB+硬質共重合体C}} < 0.50 \quad (3)$$

グラフト共重合体A及びB+硬質共重合体C

【0014】〔発明の具体的説明〕本発明のグラフト共重合樹脂組成物は、特定の平均粒子径を有する2種類のゴム質重合体を、各々個々に、特定のグラフト率となる

＊%、シアン化ビニル単量体20～70重量%及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物20～90重量部を乳化重合させて得たグラフト共重合体であること、(2) ゴム質重合体100重量部に対して、20～120重量部の芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体が化学的に結合していること、

(3) ゴム質重合体が、分散した球状粒子の形態を有すること。

【0009】グラフト共重合体B：グラフト共重合体Bは、下記の通りに定義されるものである。

(1) 共役ジエン系単量体60重量%以上と、これと共重合可能なビニル単量体40重量%以下との単量体混合物を、乳化重合法によって得られた重量平均粒子径が0.05～0.2 μ mであるゴム質重合体ラテックス10～80重量部(固形基準)の存在下に、芳香族ビニル単量体12～80重量%、シアン化ビニル単量体8～70重量%、共役ジエン系単量体2～60重量%及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物20～90重量部を乳化重合させて得たグラフト共重合体であること、(2) ゴム質重合体100重量部に対して、10～70重量部の芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体が化学的に結合していること、

(3) ゴム質重合体が、一次粒子が凝集した、平均粒子径が0.4～3.0 μ mのブドウ状二次粒子を含有すること。

【0010】硬質共重合体C：硬質共重合体Cは、下記の通りに定義されるものである。

(1) 芳香族ビニル単量体30～80重量%、シアン化ビニル単量体20～70重量%及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物を重合させて得た硬質共重合体。

【0011】

【数4】

☆ように、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体からなる単量体混合物を、乳化重合法によりグラフト重合反応してな

る、特徴ある粒子形態を有するグラフト共重合体(A)、(B)と、これらと親和性を有する組成均一な硬質共重合体(C)を配合したものである。

【0015】〔I〕グラフト共重合体

1) 一般的説明

グラフト共重合体の常として、「枝」となるべき単量体がすべて「幹」であるゴム質重合体と結合して「枝」となっているとは限らないが、本発明でいう「グラフト共重合体」も、慣用されているところに従って、そのような「枝」となっていない「枝」用単量体由来の重合体の共存を許容するものである。

【0016】(1) ゴム質重合体ラテックス

本発明で用いられるゴム質重合体としては、そのガラス転位温度が常温より低いものが一般に対象となる。このようなゴム質重合体の例としては、(イ) ゴム弾性を主として共役ジエン系単量体由来するもの、すなわち共役ジエン重合体、(ロ) アクリル酸エステル重合体、及び(ハ) エチレン-プロピレン二元共重合体またはエチレン-プロピレン-非共役ジエン三元共重合体(所謂EPDM)等のオレフィン系ゴムである。

【0017】共役ジエン重合体ゴム(イ)としては、炭素数4~5個のジエン例えば1,3ブタジエン、イソプレン又はクロロプレンの単独重合体およびこのような共役ジエンを50重量%以上含むその共重合体が代表的である。その場合に共役ジエン、特にブタジエンと共重合させるために使用できる単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系単量体、アクリル酸、メタアクリル酸及びそのメチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル等のアクリル系単量体、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体等が挙げられる。

【0018】アクリル酸エステル重合体ゴム(ロ)としては、アクリル酸と炭素数2~12個、好ましくは4~8個の一価のアルコールとのエステルが適当である。炭素数が上記範囲外であると、十分なゴム弾性が得られないので好ましくない。これらのエステルは一種でもよく、二種以上混合して用いてもよい。オレフィン系ゴム(ハ)としては、エチレンとプロピレン又はブテンとからなる二元共重合体(EPR)、エチレン、プロピレン又はブテン及び非共役ジエンからなる三元共重合体(EPDM)などがあり、一種または二種以上用いられる。三元共重合体(EPDM)における非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、1,4-シクロペンタジエン、1,5-シクロオクタジエン等があげられる。二元共重合体(EPR)及び三元共重合体(EPDM)におけるエチレンと α -オレフィンのモル比は、5:1から1:3の範囲内とするのが好ましい。また、三元共重合体(EPDM)においては、非共役ジエンの割合が、ヨウ素価に換算して、2~50の範囲のものが好ましい。

【0019】これらのゴム質重合体のうちでは、ラテックスの形で得ることが容易である共役ジエン重合体ゴム(イ)が最も好ましい。すなわち、共役ジエン重合体ラテックスは、所定の単量体ないしその混合物を水性媒体中で一時にまたは段階的に乳化重合させることによって、製造することができる。本発明でグラフト共重合体A及びBに使用されるゴム質重合体は、同一であっても、異なったものであってもよい。

【0020】(2) グラフト重合

本発明におけるグラフト共重合体A及びBは、上記のようなゴム質重合体ラテックスの存在下に、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、グラフト共重合体Bにあっては共役ジエン系単量体及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体からなる単量体混合物を、乳化重合法によりグラフト重合反応させて得られるものである。

【0021】グラフト重合反応の条件は、本発明所定の要件を満たす限り、ABS樹脂の製造に慣用されているところと本質的に異ならない。また、グラフト共重合体A、Bのグラフト重合反応の条件は、同一である必要はなく、各々の粒子径に最適の条件を選択することができる。

<単量体>本発明で用いられる芳香族ビニル単量体には、スチレン、および側鎖又は(及び)核置換スチレン(置換基は、低級アルキル基、低級アルコキシ基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子、その他)、例えば α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、核ハロゲン化スチレン、 α -、または β -ビニルナフタレン、その他、がある。これらは、群内または群間で併用してもよい。グラフト共重合体A及びB(ならびに硬質共重合体C)に使用される単量体の種類は、同一でも異なってもよい。

【0022】本発明で用いられるシアン化ビニル単量体には、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等がある。これらは一種又は二種以上の混合物であってもよい。グラフト共重合体Bにあっては、ゴム質重合体にグラフト重合させる単量体に共役ジエン系単量体を共存させる。共役ジエン系単量体としては、1,3ブタジエン、イソプレン又はクロロプレン等がある。これらは一種又は二種以上の混合物であってもよい。

【0023】単量体は、本発明の趣旨を損なわない限り、上記単量体と共重合可能な他の単量体を少量併用してもよい。このような単量体としては、アクリル酸、メタアクリル酸と炭素数が1~10の範囲のアルカノールとのエステル、特にメチルメタアクリレート、ジビニルベンゼン、(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、その他がある。

【0024】<グラフト重合反応>グラフト共重合反応は、重合開始剤の存在下で行う。使用し得る開始剤(または、触媒)としては、過硫酸、過酢酸、過フタル酸な

どの過酸触媒、過硫酸カリウム等の過酸塩触媒、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、過酸化クロルベンゾイル、過酸化ナフチル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイルアセチル、過酸化ラウロイル等の過酸化物触媒、ヒドロ過酸化トーブチル等のヒドロ過酸化アルキル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ触媒があり、これらは単独でまたは二種以上を混合して使用できる。これらは、還元剤と組合せてレドックス触媒として使用することもできる。

【0025】グラフト共重合反応は、連鎖移動剤の存在下で行うことができる。本発明で用いられる連鎖移動剤としては特に制限はないが、例えばn-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、m-ドデシルメルカプタン、等あるいはテルピノレン、 α -メチルスチレンリニアダイマ等が用いられる。グラフト共重合反応を行う際の重合反応温度は、50～85℃、好ましくは55～75℃の範囲が適当である。50℃未満の場合は重合反応速度が小さくて実用的でなく、また85℃を越える場合には一気に反応が起こり、反応生成物中への凝固物の発生や反応容器（缶）への付着物（スケール）が多くなり、重合率の低下及び最終製品の品質低下をきたすので好ましくない。

【0026】その他のグラフト重合反応条件は、ABS樹脂の製造に慣用されているところと本質的には異ならない。グラフト共重合用単量体は、全量を一時に重合系に導入してもよく、段階的に導入してもよい。また、重合開始剤や連鎖移動剤は、全量を一時に重合系に導入してもよく、段階的に導入してもよい。さらに、重合中に重合系の温度を経時的に変化させることもできる。

【0027】グラフト共重合樹脂組成物を製造するに当たっては、まず前記の範囲に特定したグラフト共重合体ラテックスを製造し、芳香族ビニル単量体、シアニ化ビニル単量体、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体からなる単量体混合物を共重合して得られた硬質重合体ラテックスを混合してもよいし、硬質重合体ラテック*

(Y)-(X)×グラフト共重合樹脂組成物のゴム分率(R)

$$\text{グラフト率 (\%)} = \frac{\text{(Y)-(X)×グラフト共重合樹脂組成物のゴム分率(R)}}{\text{(X)×グラフト共重合樹脂組成物のゴム分率(R)}} \times 100$$

グラフト共重合樹脂組成物のゴム分率(R)は、使用したゴム質重合体とグラフト共重合体から算出される。

【0032】グラフト共重合体A中の「枝」用単量体の重量比率は、芳香族ビニル単量体30～80重量%、シアニ化ビニル単量体20～70重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%、好ましくはそれぞれ、40～80重量%、20～60重量%、0～20重量%である。これらの重量比率範囲より、シアニ化ビニル単量体が多くなると加工性および色調が低下し、少なくなると耐薬品性が低下し、好ましくない。

【0033】（ゴム質重合体の粒子径）ゴム質重合体の重量平均粒子径は、0.10～0.65 μ m、好ましくは※50

*スを混合することなく、直接グラフト共重合樹脂組成物を製造してもよい。前者の場合、混合するグラフト共重合体ラテックスの「枝」用単量体の単量体の重量比率と硬質重合体ラテックスの単量体の重量比率は、同一でも良いし異なっても良い。

【0028】2)グラフト共重合体A

本発明において使用するグラフト共重合体Aは、前記した特定の条件を満たした限定されたグラフト共重合体樹脂である。すなわち、そのゴム質重合体含有量は、10～80重量部、好ましくは、20～70重量部である。ゴム質重合体含有量がこの範囲より少ないと、本発明の樹脂組成物は十分な耐衝撃性を持たず、この範囲より高いと十分な剛性が得られない。

【0029】グラフト共重合体Aは、「枝」用単量体が比較的多量に「枝」重合体と化学的に結合したものである。すなわち、ゴム質重合体100重量部に対して、芳香族ビニル単量体、シアニ化ビニル単量体、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体からなる単量体混合物の合計量で20～120重量部、好ましくは30～100重量部が、化学的に結合している。「枝」用単量体の「幹」重合体への化学的結合量、すなわちグラフト率が、この範囲より少ないと、耐衝撃性が発現されず、この範囲より多いと、加工性が低下する傾向にある。化学的に結合した「枝」の量ないし含有量。すなわちグラフト率は、下記の方法によって測定したものである。

【0030】（グラフト率の測定）グラフト共重合体の一定量(X)をアセトニトリル中に投入して、一晚放置する。15分間超音波洗浄器にかけて遊離の共重合体を完全に溶解させた後、遠心分離器を用いて2000rpmで1時間遠心分離を行い不溶分を得る。これを真空乾燥器を用いて60℃で一晩乾燥して、不溶分(Y)を得る。グラフト率は次式により算出した。

【0031】

【数7】

※は0.15～0.45 μ mの粒子径の範囲にある。0.10未満では、最終的に得られる樹脂の耐衝撃性が著しく劣ったものとなり、成形加工性も不足する。0.65 μ m超過では、成形品の外観が低下し、耐衝撃性の低い樹脂しか得られず、また、乳化グラフト重合の際、ラテックスの不安定化を招き、重合中に重合容器（缶）への付着物（スケール）量の増加などの問題が生ずるので、好ましくない。グラフト共重合体A中のゴム質重合体粒子は、グラフト共重合体組成物中で分散した球状の形態を有する。

【0034】ゴム質重合体ラテックスの重量平均粒子径は、米国コールター社製「ナノサイザー」によって測定

したものである。なお、グラフト共重合体中のゴム質重合体の重量平均粒子径は、射出成形機により成形された試験片から切取った超薄層の切片につき、電子顕微鏡によって測定することができる。比較的大粒子径のゴム質重合体ラテックスは、目的の粒子径にするために、小粒子径のゴム質重合体ラテックスについて粒子径肥大の操作を行って得たものでもよい、粒子径肥大は、公知の方法、例えば、ラテックスを一度凍結させてから再解凍する方法、ラテックスに鉍酸等を添加して、ラテックスのpHを一時的に低下させる方法、ラテックスに剪断力を加える方法等（特開昭54-133588号公報、特開昭59-202211号公報参照）によって、行うことができる。特に、ラテックスに燐酸又は無水酢酸を添加する方法が、粒子径の調整が容易であるので、好ましい。

【0035】2) グラフト共重合体B

本発明において使用するグラフト共重合体Bは、グラフト共重合体Aの場合と同様、限定されたグラフト共重合体樹脂である。すなわち、そのゴム質重合体含有量は、10～80重量部、好ましくは、20～70重量部である。ゴム質重合体含有量がこの範囲より少ないと、本発明の樹脂組成物は十分な耐衝撃性を持たず、この範囲より高いと十分な剛性が得られない。

【0036】グラフト率は、「幹」重合体100重量部について「枝」重合体10～70重量部、好ましくは20～60重量部、である。グラフト率がこの範囲より低いと、耐衝撃性が発現されず、この範囲より多いと、加工性が低下する傾向にあるうえ、グラフト共重合体Bの形態的特徴であるブドウ状（クラスター状ともいう）

（詳細後記）の凝集構造をとらなくなって、耐薬品性が低下する。

【0037】グラフト共重合体B中の「枝」用単量体の重量比率は、芳香族ビニル単量体12～80重量%、シアン化ビニル単量体8～70重量%、共役ジエン系単量体2～60重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%、好ましくはそれぞれ、25～75重量%、12～65重量%、10～45重量%、そして、0～20重量%、である。これら重量範囲より、シアン化ビニル単量体が多くなると、加工性および色調が低下し、少なくなると、耐薬品性が低下し、好ましくない。共役ジエン系単量体を上記範囲で存在させるとブドウ状の凝集構造になり易くなって、耐薬品性が向上するという効果がある。

【0038】グラフト共重合体Bは、ゴム質重合体の粒子形状に特徴を有する。すなわちグラフト共重合体B用のラテックスのゴム質重合体の粒子は、0.05～0.20 μm 、好ましくは0.07～0.18 μm の重量平均粒子径を有しており、それらを凝集させて、0.4～3.0 μm の平均粒子径をもつブドウ状粒子にして含有させることによって、本発明組成物に対して良好な耐薬

品性を与える。ブドウ状粒子の平均粒子径が0.4 μm より小さいと、この効果が小さく、3.0 μm より大きいと凝集物で剛性の低下が大きい。

【0039】このような比較的大粒子径のゴム質重合体ラテックスは、グラフト共重合体Aの場合と同様、小粒子径のラテックスについて、目的の粒子径にするために、粒子径肥大の操作を行って得たものでもよい。このブドウ状凝集物は、ゴム質重合体ラテックス中のゴム質重合体粒子（グラフト共重合体Bでは、粒子径0.05～0.20 μm のもの）（以下、一次粒子という）が、その粒子形態を実質的に保持したまま、グラフト重合、その後の塩析、酸析、乾燥などの後処理、および、押出し、成形等の加工操作を経て、数個以上凝集会合してブドウ状ないしクラスター状となった二次粒子のことである。このブドウ状の凝集物からなる二次粒子は、樹脂組成物のマトリックス中の一次ゴム粒子が物理的ないし化学的に会合、凝集凍結してなるものであると考えられ、通常のグラフト共重合体の配合混練操作によっては、一次粒子を解離することはない。このような二次粒子は、電子顕微鏡によって測定することができる。なお、このグラフト重合したゴム質重合体のブドウ状凝集物、すなわち二次粒子の平均粒子径は、その最大寸法の平均をいうものとする。

【0040】なお、図1は、本発明の樹脂組成物の射出成形試験片から切取った超薄層の切片についての電子顕微鏡写真から得たゴム質重合体粒子の分散状態を示す模式図であって、ゴム質重合体为主としてグラフト共重合体Bに由来するブドウ状（クラスター状）粒子1と、主としてグラフト共重合体Aに由来する単一の粒子2とからなっていることを示すものである。

【0041】4) グラフト共重合体のゴム質重合体分率
本発明によるグラフト共重合体A及びBは、ゴム質重合体ラテックスの存在下に、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、グラフト共重合体Bにあっては共役ジエン系単量体及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体からなる単量体混合物を、乳化重合法によりグラフト重合反応させて得られるものであることは、前記したところである。得られるグラフト共重合体のゴム質重合体分率（重量分率）は、5～50%、好ましくは10～35%、でなければならない。5%未満では生成樹脂組成物の耐衝撃性の発現が困難となり、耐衝撃性向上剤としての効果も減じることとなる。一方、50%超過では、グラフト共重合体樹脂組成物を成形する際に加工性の低下を生じ、成形品の光沢を損なうだけでなく、耐衝撃性も低下する。

【0042】〔II〕硬質共重合体C

本発明に係る樹脂組成物を構成する硬質共重合体は、芳香族ビニル単量体30～80重量%、シアン化ビニル単量体20～70重量%、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体0～20重量%、好ましくはそれぞれ、4

1 1

0～80重量%、20～60重量%、及び0～20重量%、からなる単量体混合物の重合生成物である。これら重量範囲より、シアン化ビニル単量体が多くなると、加工性及び色調が低下し、少なくなると、耐薬品性が低下し好ましくない。

【0043】上記共重合体の構成成分である芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、及びこれらと共重合可能な他のビニル単量体の具体例は、先にグラフト共重合体A及びBの構成成分として例示したものの中に見出すことができる。上記の共重合体の重合方法及び重合条件は、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法などの方法を回分又は連続方法から適宜選択することができる（製造方法の詳細は、例えば特開昭62-1720号公報参照）。

【0044】本発明におけるグラフト共重合体A及びB、ならびに硬質共重合体Cを構成する単量体成分の組*

グラフト共重合体Aからのゴム質重合体

$$0.05 \leq \text{グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体} < 0.50 \quad (1)$$

【0047】

※20※【数9】

硬質共重合体C

$$0.00 \leq \text{グラフト共重合体A及びB+硬質共重合体C} < 0.90 \quad (2)$$

【0048】

★ ★【数10】

グラフト共重合体A及びBからのゴム質重合体

$$0.05 \leq \text{グラフト共重合体A及びB+硬質共重合体C} < 0.50 \quad (3)$$

上記（1）式に示される通り、本発明に係るグラフト共重合樹脂組成物中に含有されるゴム質重合体は、グラフト共重合体Aに含まれるゴム質重合体がグラフト共重合体A及びBのゴム質重合体の合計当り5～50重量%でなければならない。

【0049】また、上記（2）式に示される通り、硬質共重合体Cはグラフト共重合体A、B及び硬質共重合体Cの合計当り0～90重量%でなければならない。さらに、上記（3）式に示される通り、グラフト共重合体A、Bからもたらされるゴム質重合体の合計は、グラフト共重合体A、B及び硬質共重合体Cの合計当り5～50重量%でなければならない。

【0050】上記（2）式から明らかなように、硬質共重合体Cは存在しなくてもよい。従って、本発明の本質的な特徴は、グラフト共重合体B、就中そのゴム質重合体がブドウ状であること、及びグラフト共重合体A及びBの配合組成比に在るといえる。グラフト共重合体及び硬質共重合体を配合し、混合混練するには、公知の混合混練方法によればよい。この際、混練する温度は、樹脂組成物が樹脂焼けを起こさない範囲で選択するのがよい。

【0051】粉末、ビーズ、フレーク、又はペレットと状のこれら共重合体の二種又は三種の混合物は、一軸押

1 2

*成は、各々前記で限定された範囲内であればよく、両者の組成が全く同一ということ必ずしも意味するものではない。しかし、両者が前記範囲内で選択され、組合されたとしても、両者の組成を著しく相違させると、両グラフト共重合体の相溶性が劣り、物性が低下するので好ましくない。

【0045】〔III〕グラフト共重合樹脂組成物

本発明によるグラフト共重合樹脂組成物は、以上説明したようなグラフト共重合体A及びBならびに硬質共重合体Cから構成されるものであり、その組成比率は前記（1）～（3）式に示される範囲内にある。各々の共重合体の配合量が、（1）～（3）式で定める範囲を外れると、目的とする物性が得られず、また成形性の良好な熱可塑性樹脂組成物とすることができない。

【0046】

【数8】

☆出機、二軸押出機、又は、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、二本ロール等の混練機等により、樹脂組成物とすることができる。また、場合によっては、重合反応を終了したこれら共重合体の二種又は三種を未乾燥のまま混合し、析出し、洗浄し、乾燥して、混練する方法を採用することもできる。

【0052】本発明に係る樹脂組成物は、樹脂としての性質を阻害しない種類及び量の潤滑剤、可塑剤、着色剤、帯電防止剤、難燃化剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、耐熱性安定剤、充填剤等の各種樹脂添加剤を、適宜組合せて添加することができる。本発明に係る樹脂組成物は、射出成形法、押出成形法、熱成形法、圧縮成形法等の各種成形法によって、成形品とし、優れた耐薬品性、加工性及び耐衝撃性が要求される用途、例えば電気冷蔵庫の内箱用材料など電気部品及び工業部品として使用することができる。

【0053】

【実施例】下記の実施例及び比較例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものであり、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例に限定されるものではない。なお、以下の例において、「部」とは重量部を意味する。以下の各実施例及び比較例において、耐衝撃性スチレン系樹脂の物性は、次の方法によって測定した。

【0054】(1)アイゾット衝撃強度

JIS K7110に準拠して測定した。単位: Kg-cm/cm

(2)メルトフローレート

JIS K7210に準拠し、温度220℃、荷重10kgの条件で測定し、10分間の流出g数で表示した。単位: g/10分

(3)引っ張り強度

JIS K7113に準拠して測定した。単位: Kg/cm²

(4)光沢

ASTM D523に準拠し、60度-60度鏡面光沢度法にて測定した。

【0055】(5)色調

JIS K7103に準拠し、黄色度YIをスガ試験機社製SMカラーコンピュターSM-4-CHにて測定

(6)ラテックスの重量平均粒子径

米国コールター社製「ナノサイザー」によって測定した。

10

* (7) 平均凝集粒子径

射出成形法によって成形された試験片につき、電子顕微鏡写真を撮り、当該写真から観察される粒子200個の平均粒子径を測定し、平均凝集粒子径とした。

(8)耐薬品性

圧縮成形試験片(厚さ2mm、幅35mm、長さ230mm)をベンディングフォーム法によって、23℃でフロン123に対する亀裂発生の臨界歪値を測定した。臨界歪値0.8%以上を耐薬品性が極めて良好(◎)、0.8~0.6%を良好(○)、0.6%以下を不良(×)と判定した。

【0056】[製造例]

1: グラフト共重合体(A)の製造

A-1

(1) 共役ジエン系ゴム質重合体の製造

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、及び各原料、助剤添加装置を供えたステンレス鋼製オートクレーブに、

【0057】

【表1】

脱イオン水	150	部(重量部)
ブタジエン単量体(BD)(#1)	90	"
スチレン単量体(ST)(#1)	10	"
トードデシルメルカプタン(TDM)(#1)	0.3	"
高級脂肪酸トリウム	4	"
ピロリン酸トリウム	0.8	"
水酸化ナトリウム	0.075	"
過硫酸カリウム	0.15	"

を仕込み、窒素ガスにより置換し、内温を68℃に昇温し、反応を開始した。この温度で重合を継続している途中、1時間経過後から5時間経過時までの間、

※【0058】

【表2】

ブタジエン単量体(#2)	72	"
スチレン単量体(#2)	8	"
トードデシルメルカプタン(#2)	0.3	"

※30

を同じオートクレーブに連続添加し、6時間重合反応を継続した。次いで、内温を68℃から80℃に1時間を要して昇温し、さらに2時間30分反応を継続した。このあと直ちに内温を常温まで冷却し、ブタジエン-スチレンゴム共重合体を得た。得られたゴム質重合体ラテックスは、固形分が40.2重量%、平均粒子径が0.0★

★8μmであった。

(粒子径肥大)上で得られたゴム質重合体ラテックスについて、同じオートクレーブを用いて、次の手順で、粒子径の肥大操作を行った。まず、オートクレーブに

【0059】

【表3】

ゴム質重合体ラテックス	100	部(重量部)
脱イオン水(ラテックス中の水も含む)	200	"

を仕込み、25℃の温度で、

☆【表4】

【0060】

☆

無水酢酸	1.2	"
脱イオン水	50	"

を添加混合した。添加後30分間放置したあと、同じオートクレーブに、

◆【0061】

【表5】

β-ナフタリンスルホン酸ナトリウムのホルムアルデヒド縮合物	1.5	"
水酸化ナトリウム	0.8	"

15

脱イオン水

を加え、混合攪拌し、粒子径の肥大したゴム粒子を含むブタジエンスチレンゴム共重合体ラテックスを得た。得られたラテックスは、固形分が27.5重量%、平均粒子径が0.16 μ mであった。

【0062】A1-2

A1-1において使用したのと同じオートクレーブを用いて、同例におけるのと同様の手法でゴム質重合体の製造し、得られたゴム質重合体ラテックスについて、同例におけるのと同様の手法で粒子径の肥大操作を行った。この際、無水酢酸の使用量のみを変更した。得られたラテックスは、固形分が27.3重量%、平均粒子径が0.20 μ mであった。

【0063】A1-3

A1-1において使用したのと同じオートクレーブを用いて、同例におけるのと同様の手法でゴム質重合体の製造、及びゴム質重合体ラテックス粒径の肥大操作を行った。肥大操作の際には、A1-1における無水酢酸の使用量のみを変更した。得られたラテックスは、固形分が27.3重量%、平均粒子径が0.32 μ mであった。

【0064】A1-4

A1-1において使用したのと同じオートクレーブを用いて、同例におけるのと同様の手法でゴム質重合体の製造した。この際、重合開始剤、乳化剤、助剤はA1-1におけるのと同様とし、単量体組成をスチレン単量体を0部とし、ブタジエン単量体#1を20重量部、#2を80重量部、トードデシルメルカプタン#1を0.1部、#2を0.4部と変更した。得られたラテックスは、固形分が40.5重量%、平均粒子径が0.15 μ mであった。

【0065】A1-5

A1-1において使用したのと同じオートクレーブを用いて、同例におけるのと同様の手法でゴム質重合体の製造した。この際、重合開始剤、乳化剤、助剤はA1-1におけるのと同様とし、単量体組成をスチレン単量体の代りに、アクリロニトリル単量体を用い、トードデシルメルカプタン#1を0.1部、#2を0.4部と変更した。得られたラテックスは、固形分が40.5重量%、平均粒子径が0.15 μ mであった。

【0066】A1-6

A1-1において使用したのと同じオートクレーブを用いて、同例におけるのと同様の手法でゴム質重合体の製造した。この際、単量体組成、重合開始剤、助剤はA1-1におけるのと同様とし、乳化剤の使用量のみを変更した。得られたラテックスは、固形分が40.2重量%、平均粒子径が0.07 μ mであった。

1-2: グラフト共重合体(A)の製造

【0067】A-1、2

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、及び各原料、助剤添加装置を供えた重合缶に、表-1に記載のゴム質重合体*50

16

25

"

*50部(固形分)、及び、デキストローズ0.5部、ピロリン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄0.005部を溶解した水180部(ラテックス中の水を含む)を、仕込んだ。重合缶内の気相を窒素ガスで置換後、内温を70℃に温度調節しグラフト反応を行いながら、表-1に示す単量体混合物、及び、クメンハイドロパーオキサイド0.25部、ロジン酸ソーブ1.0部、脱イオン水14部よりなる混合水溶液を、3時間を要して、重合缶に添加した。

【0068】添加終了後、さらに30分間反応を続け、重合缶内温を冷却して、反応を終了した。得られたグラフト重合体ラテックスを、老化防止剤1部の添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体A-1及び2の粉末を得た。

A-3

A-1において使用したのと同じ重合缶に、表-1に記載のゴム質重合体35部(固形分)、及び、過硫酸カリウム0.1部を溶解した水180部(ラテックス中の水を含む)を、仕込んだ。重合缶内の気相を窒素ガスで置換後、内温を75℃に温度調節しグラフト反応を行いながら、表-1に示す単量体混合物、及び、過硫酸カリウム0.2部、ステアリン酸ナトリウム1.5部、脱イオン水14部よりなる混合水溶液を、4時間30分を要して、重合缶に添加した。

【0069】添加終了後、さらに1時間反応を続け、重合缶内温を冷却して、反応を終了した。得られたグラフト重合体ラテックスを、老化防止剤0.7部の添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体A-3の粉末を得た。

【0070】A-4、6

A-1において使用したのと同じ重合缶に、表-1に記載のゴム質重合体50部(固形分)、及び、デキストローズ0.8部、ピロリン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄0.005部を溶解した水180部(ラテックス中の水を含む)を、仕込んだ。重合缶内の気相を窒素ガスで置換後、内温を70℃に温度調節しグラフト反応を行いながら、表-1に示す単量体混合物、及び、クメンハイドロパーオキサイド0.25部、ロジン酸ソーブ1.0部、脱イオン水14部よりなる混合水溶液を、4時間を要して、重合缶に添加した。

【0071】添加終了後、さらに30分間反応を続け、重合缶内温を冷却して、反応を終了した。得られたグラフト重合体ラテックスを、老化防止剤1部の添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体A-4及び6の粉末を得た。

【0072】A-5

A-1において使用したのと同じ重合缶に、表-1に記載のゴム質重合体35部(固形分)、及び、デキストローズ1.1部、ピロリン酸ナトリウム0.7部、硫酸第一鉄0.01部を溶解した水180部(ラテックス中の水を含む)を、仕込んだ。重合缶内の気相を窒素ガスで置換後、内温を70℃に温度調節しグラフト反応を行いながら、表-1に示す単量体混合物、及び、クメンハイドロパーオキシド0.3部、ロジン酸ソーパ1.5部、脱イオン水14部よりなる混合水溶液を、6時間を要して、重合缶に添加した。

【0073】添加終了後、さらに1時間反応を続け、重合缶内温を冷却して、反応を終了した。得られたグラフト重合体ラテックスを、老化防止剤1部の添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に撹拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体A-5の粉末を得た。

【0074】A-7、8、9

A-1において使用したのと同じ重合缶に、表-1に記載のゴム質重合体50部(固形分)、及び、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム1.0部、デキストローズ0.8部、ピロリン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄0.005部を溶解した水180部(ラテックス中の水を含む)を、仕込んだ。重合缶内の気相を窒素ガスで置換後、内温を65℃に温度調節しグラフト反応を行いながら、表-1に示す単量体混合物、及び、クメンハイドロパーオキシド0.25部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム1.0部、脱イオン水14部よりなる混合水溶液を、4時間を要して、重合缶に添加した。

【0075】添加終了後、さらに1時間反応を続け、重合缶内温を冷却して、反応を終了した。得られたグラフト重合体ラテックスを、老化防止剤0.7部の添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に撹拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体A-7、8、9の粉末を得た。

脱イオン水

ブタジエン単量体(BD)

スチレン単量体(ST)

モードデシルメルカプタン(TDM)

高級脂肪酸ナトリウム

塩化カリウム

過硫酸カリウム

を仕込み、温度53℃で反応を開始した。この温度で重合反応を継続している途中、5時間経過時に、エチレングリコールジメタクリレート0.8部を同じオートクレープに添加し、さらに5時間重合反応を継続した。この時点で、重合転化率は85.0%であり、得られたブタジエン-スチレン共重合ゴムの平均粒子径は0.09μmであった。

【0080】B1-2

*【0076】A-10

A-7、8、9に記載の例において、混合水溶液をの添加時間を5時間に変更したほかは、同例におけると同様にグラフト反応を行い、グラフト共重合体A-10の粉末を得た。

A-11、13

A-7に記載の例において、ゴム質重合体、及び単量体混合物を表-1に記載したようにしたほかは、同例におけると同様にグラフト反応を行い、グラフト共重合体A-11、13の粉末を得た。

【0077】A-12

A-1において使用したのと同じ重合缶に、表-1に記載のゴム質重合体20部(固形分)、及び、デキストローズ1.5部、ピロリン酸ナトリウム1.0部、硫酸第一鉄0.015部を溶解した水180部(ラテックス中の水を含む)を、仕込んだ。重合缶内の気相を窒素ガスで置換後、内温を70℃に温度調節しグラフト反応を行いながら、表-1に示す単量体混合物、及び、クメンハイドロパーオキシド0.25部、ロジン酸ソーパ1.5部、脱イオン水14部よりなる混合水溶液を、8時間を要して、重合缶に添加した。

【0078】添加終了後、さらに1時間反応を続け、重合缶内温を冷却して、反応を終了した。得られたグラフト重合体ラテックスを、老化防止剤0.5部の添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に撹拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体A-12の粉末を得た。

2:グラフト共重合体(B)の製造

2-1:ゴム質重合体(B1)の製造

B1-1

(ゴム質重合体)撹拌装置、加熱冷却装置、温度計、及び各原料、助剤添加装置を供えたステンレス鋼製オートクレープに、

【0079】

【表6】

165	部(重量部)
90	〃
10	〃
0.4	〃
6	〃
0.6	〃
0.15	〃

*B1-1記載の例において、ブタジエン単量体を100部、スチレン単量体を0部と代えた他は、同例におけると同様に重合反応を行い、ブタジエンゴムを得た。この時点で、重合転化率は75.1%であり、得られたブタジエンゴムの平均粒子径は0.09μmであった。

【0081】B1-3

B1-1記載の例において、高級脂肪酸ナトリウムを3部、塩化カリウム0.1部と代えた他は、同例における

19

と同様に温度53℃で重合反応を行った。10時間経過時に、エチレングリコールジメタクリレート0.8部を同じオートクレーブに添加し、さらに20時間重合反応を継続した。この時点で、重合転化率は79.8%であり、得られたブタジエンスチレン共重合ゴムの平均粒子径は0.35 μ mであった。

【0082】B1-4

B1-1記載の例において、温度53℃で重合反応を10時間経過時に、エチレングリコールジメタクリレート0.8部を同じオートクレーブに添加した後の反応を、*10

脱イオン水
高級脂肪酸ナトリウム
塩化カリウム
炭酸ナトリウム
過硫酸カリウム

を仕込み、昇温した。オートクレーブ内温が80℃に達したとき、ゼロ・バッチ・タイム(ZBT)とし、この時点から、表-2に示す単量体混合物、及び、脱イオン水16部、過硫酸カリウム0.4部、高級脂肪酸ナトリウム2部よりなる混合水溶液の添加を開始し、ZBTから4時間経過時まで、連続的に添加した。添加終了後、さらに30分間反応を続け、オートクレーブ内温を冷却して、反応を終了し、硬質重合体ラテックスC1-1を得た。

【0084】C1-2、3、4

C1-1記載の例において、単量体混合物の割合を表-2に示したように代えた他は、同例におけると同様の手順で反応を行い、硬質重合体ラテックスC1-2、C1-3、C1-4を得た。

2-3：グラフト共重合体(B)の製造

【0085】B-1~10

ゴム質重合体B1-1の製造に続いて、同じオートクレーブに、過硫酸カリウム0.15部、脱イオン水10部を仕込んだ後、表-3に記載の単量体混合物を、4時間を要して添加した。仕込み終了後、さらに1時間反応を継続後、内温を冷却してグラフト共重合体ラテックスを得た。これに、表-2記載の硬質重合体ラテックス(C1)を加え、ゴム質重合体の含有率を表-3に記載の重量%になるように調節した。

【0086】ラテックス混合物に老化防止剤1部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、表-3に掲げた粒子径を有する凝集粒子を含むグラフト共重合体B-1~10の粉末を得た。

【0087】B-11、12

B1-1~10に記載の例において、ゴム質重合体をB1-2に代えた他は、同例におけると同様の手順で反応、表-2記載の硬質重合体ラテックス(C1)との混合、老化防止剤の添加、凝固、水洗を行い、グラフト共重合体ラテックスB-11、12の粉末を得た。

*50

20

*15時間に変更した他は同例におけると同様に重合反応を行った。この時点で、重合転化率は99.8%であり、得られたブタジエンスチレン共重合ゴムの平均粒子径は0.09 μ mであった。

2-2：硬質重合体ラテックス(C1)の製造

C1-1

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、及び各原料、助剤添加装置を供えたオートクレーブに、

【0083】

【表7】

	165	部(重量部)
	2	〃
	0.2	〃
	0.3	〃
	0.15	〃

※【0088】B-13

B-1で使用したのと同じオートクレーブに、ゴム質重合体B1-1を30部(重量部)、脱イオン水10部、過硫酸カリウム0.25部を仕込んだ後、表-3に記載の単量体混合物を5時間を要して添加した。仕込み終了後、さらに1時間反応を継続後、内温を冷却してグラフト共重合体ラテックスを得た。これに、表-2記載の硬質重合体ラテックス(C1)との混合、老化防止剤の添加、凝固、水洗を行い、グラフト共重合体ラテックスB-13の粉末を得た。

【0089】B-14

B1-1~10に記載の例において、ゴム質重合体をB1-3に代えた他は、同例におけると同様の手順で反応、表-2記載の硬質重合体ラテックス(C1)との混合、老化防止剤の添加、凝固、水洗を行い、グラフト共重合体ラテックスB-14の粉末を得た。

【0090】B-15、16

B-1で使用したのと同じオートクレーブに、ゴム質重合体B1-4を仕込み、窒素ガスでバブリングしながら内温を昇温した。内温が53℃に達したとき、過硫酸カリウム0.15部、脱イオン水10部を仕込んだ後、表-3に記載の単量体混合物を、4時間を要して添加した。仕込み終了後、さらに1時間反応を継続後、内温を冷却してグラフト共重合体ラテックスを得た。これに、表-2記載の硬質重合体ラテックス(C1)を加え、ゴム質重合体の含有率を表-3に記載の重量%になるように調節した。ラテックス混合物に老化防止剤1部を添加後、95℃に加熱した硫酸マグネシウム水溶液中に攪拌しながら加えて凝固させた。凝固物を水洗、乾燥して、グラフト共重合体B-15、16の粉末を得た。

3：硬質共重合体(C2)の製造

【0091】C2-1

湾曲タービン型攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、及び各原料、助剤添加装置を供えたステンレス製オートクレーブに、次に示す原料、助剤を仕込み、オートクレーブ

内の気相を窒素ガスで置換した。

【0092】

*【表8】

*

脱イオン水	70	部(重量部)
アクリロニトリル単量体(AN)	58	〃
スチレン単量体(ST)(#1)	6	〃
ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	0.02	〃
アクリル酸・アクリル酸2エチルヘキシル共重合体(懸濁安定剤)	0.03	〃
臭化ナトリウム	0.4	〃

【0093】 攪拌しながらオートクレーブ内温を106℃に昇温し、少量のスチレン単量体に溶解した1-tert-アゾーシアノシクロヘキサン0.15部を添加して、同温度で重合反応を開始した。重合を開始してから直ちに、スチレン単量体(#2)36部を、4時間30分を要して一定の速度で重合系に連続添加するとともに、同時に4時間30分を要して内温を128℃に昇温した。

【0094】 スチレン単量体の重合系への連続添加終了後、45分を要して内温を145℃に昇温した。重合を開始してから5時間15分後、オートクレーブ内温を145℃に維持しながら、1時間ストリッピングを行い、未反応単量体を回収した。このストリッピング終了後、オートクレーブ内温を降温冷却し、汙別、水洗、及び乾燥して、ビーズ状の硬質共重合体C-1を得た。硬質共重合体C-1のアクリロニトリル含有率(AN%)は、49.8%であった。

【0095】 C2-2

C-1に記載の例において、アクリロニトリル単量体を45部、スチレン単量体(#1)を10部及びスチレン単量体(#2)を45部と代えた他は、同例におけると同様の手順で反応を行い、ビーズ状の硬質共重合体C-2を得た。硬質共重合体C-2のアクリロニトリル含有率(AN%)は、39.9%であった。

C2-3

モンサント化成(株)製のSAN-T(AN%=32%)をそのまま用いた。

II. 組成物の製造

【0096】 実施例1

上記製造例に記載の方法で得られたグラフト共重合体A-1、B-8及び硬質共重合体C2-2を、表-4に記載の配合割合(部)に従い、ブス・コ・ニーダーを用い※40

10※で混練して、共重合体樹脂組成物のペレットを作成した。

【0097】 この共重合体樹脂組成物のペレットから、射出成形法及びプレス成形法により、物性測定用及び耐薬品性試験用の試験片を成形した。ペレットについてメルトフローレートを、射出成形試験片についてアイゾット衝撃強さ、プレス成形試験片について耐薬品性を、それぞれ測定した。

【0098】 結果は、表-4に示す通りである。図1は、ゴム質重合体粒子の分散状態を示す模式図であり、1はブドウ状二次粒子、2は一次粒子を意味する。

実施例2~18、比較例1~12

上記製造例に記載の方法で得られたグラフト共重合体A、B及び硬質共重合体Cのそれぞれを、表-4に記載の配合割合(部)に従い、実施例1におけると同様に、ブス・コ・ニーダーを用いて混練して、共重合体樹脂組成物のペレットを作成した。

【0099】 ペレットについてメルトフローレートを、射出成形試験片についてアイゾット衝撃強さ、プレス成形試験片について耐薬品性を、それぞれ測定した。結果は、表-4に示す通りである。以下の表-1~表-3において、略号は次の意味である。

【0100】

【表9】 ST=スチレン単量体

AN=アクリロニトリル単量体

MMA=メチルメタクリレート単量体

BT=ブタジエン単量体

TDM=モードデシルメルカプタン

【0101】

【表10】

23

24

表-1 グラフト共重合体A

摘要	番号	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13
ゴム質重合体の種類 粒子径 (μm) 部数 (部)	A1-3	A1-3	A1-3	A1-2	A1-2	A1-2	A1-2	A1-1	A1-4	A1-5	A1-1	A1-6	A1-2	A1-2
	0.32	0.32	0.32	0.20	0.20	0.20	0.20	0.16	0.15	0.15	0.16	0.07	0.20	0.20
	50	50	50	35	50	35	50	50	50	50	50	50	20	50
グラフト単量体の量 ST (部) AN (部) MMA (部) (単量体中のAN%) TDM (部)	40.0	35.0	43.2	30.0	39.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	20.0	25.0	40.0	45.0
	10.0	15.0	21.8	20.0	26.0	20.0	20.0	25.0	25.0	25.0	30.0	25.0	40.0	5.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	20	30	33.5	40	40	40	40	50	50	50	60	50	50	10
	0.05	0.05	0.80	0.25	0.25	0.25	0.25	0.80	0.80	0.80	1.60	0.80	0.80	0.50
グラフト率 (%)	45	51	105	52	110	42	48	51	58	55	65	150	45	45

表-2 硬質重合体ラテックス

摘要 \ 番号	C 1 - 1	C 1 - 2	C 1 - 3	C 1 - 4
単量体混合物				
S T	8 0 . 0	7 0 . 0	6 0 . 0	6 0 . 0
A N	2 0 . 0	3 0 . 0	3 0 . 0	4 0 . 0
(単量体中の A N %)	2 0	3 0	3 0	4 0
M M A	0 . 0	0 . 0	1 0 . 0	0 . 0
T D M	0 . 2 0	0 . 2 0	0 . 2 0	0 . 2 5

【0103】

* * 【表12】

27

28

表-3 グラフト共重合体B

摘要	番号	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	A-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16
ゴム質重合体の種類 粒子径(μm) 部数(部)	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-1	B1-2	B1-2	B1-1	B1-3	B1-4	B1-4
	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.35	0.09	0.09
	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	75	75	85	80	100	100
グラフト単量体の量 ST(部) AN(″) BD(″) MMA(″) (単量体中のAN%) TDM(″)																	
	35.8	35.8	31.5	31.5	31.5	31.5	31.5	71.2	27.2	27.2	61.5	31.5	27.22	165	31.5	31.5	31.5
	8.6	8.6	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	30.0	12.9	17.1	40.0	12.9	17.1	70.0	12.9	12.9	12.9
	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	25.0	25.0	15.0	20.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	14.9	14.9	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	26.2	22.3	29.6	34.8	18.6	24.7	0.28	0.20	0.29	0.29
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.2	0.0	0.2	0.2
グラフト率(%)	428	42	40	40	40	40	40	55	38	42	52	40	42	45	35	38	38
混合した硬質重合体 ラテックスの種類	C1-1	C1-2	C1-1	C1-3	C1-4	C1-4	C1-4	-	C1-2	C1-4	-	C1-2	C1-4	-	C1-2	C1-2	C1-4
グラフト共重合体B のゴム質重合体%	29.8	42.5	42.5	42.5	29.8	42.5	42.5	42.5	42.5	29.8	42.5	37.5	37.5	25.5	40	50	50
凝集粒子の粒子径	0.8	0.8	0.7	1.2	0.6	0.8	0.8	0.9	0.8	1.1	0.8	0.6	0.8	なし	なし	なし	なし

表-4 実施例1～9

項 目	番 号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
グラフト共重合体 (A) 共重合体の種類 配合部数 (部)	A-1	A-2	A-3	A-3	A-3	A-4	A-4	A-5	A-6	A-7
	8. 0	8. 0	11. 4	11. 4	11. 4	8. 0	16. 0	11. 4	8. 0	8. 0
グラフト共重合体 (B) 共重合体の種類 配合部数 (部)	B-6	B-5	B-1	B-6	B-6	B-6	B-7	B-4	B-8	B-1
	32. 0	45. 7	45. 7	32. 0	32. 0	32. 0	24. 0	32. 0	32. 0	45. 7
共重合体 (C) 共重合体の種類 配合部数 (部)	C-2	C-2	C-3	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2
	60. 0	46. 3	42. 9	56. 6	60. 0	60. 0	60. 0	56. 6	60. 0	46. 3
樹脂組成物の物性 メルトフローレート アイゾット衝撃強度 引張り強度 光沢 黄色度	3. 3	4. 0	3. 6	3. 5	3. 8	3. 8	4. 2	3. 6	3. 5	3. 8
	45	46	50	52	52	52	52	48	46	36
	420	450	450	420	420	420	450	460	450	500
	75	72	75	78	78	78	76	80	78	78
	44	50	35	52	52	52	48	55	52	52
耐薬品性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表-4 実施例10~18

項 目	番 号	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
グラフト共重合体 (A) 共重合体の種類 配合部数 (部)		A-7 8.0	A-7 8.0	A-7 8.0	A-7 8.0	A-7 8.0	A-7 16.0	A-8 8.0	A-9 8.0	A-10 8.0
		B-2 32.0	B-3 32.0	B-5 45.7	B-6 32.0	B-9 45.7	B-11 24.0	B-10 32.0	B-6 32.0	B-12 32.0
共重合体 (C) 共重合体の種類 配合部数 (部)		C-2 60.0	C-2 60.0	C-2 46.3	C-2 60.0	C-2 46.3	C-2 60.0	C-1 60.0	C-2 60.0	C-1 60.0
		3.2 42 420 78 48	2.1 44 460 80 54	2.9 50 430 78 52	3.2 52 420 80 55	3.2 54 420 82 50	2.1 55 460 80 54	3.2 52 420 80 66	2.9 45 430 78 52	2.8 52 460 80 70
樹脂組成物の物性 メルトフローレート アイゾット衝撃強度 引張り強度 光沢 黄色度		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐薬品性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表-4 比較例1~12

摘要	番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
グラフト共重合体(A)													
共重合体の種類		A-4	A-4	A-7	A-7	A-7	A-7	A-7	A-7	A-7	A-11	A-12	A-13
配合部数(部)		24.0	1.2	24.0	3.0	24.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	20.0	32.0
グラフト共重合体(B)													
共重合体の種類		B-6	B-6	B-6	B-3	B-9	B-13	B-14	B-15	B-16	B-6	B-6	B-6
配合部数(部)		16.0	4.8	16.0	3.0	22.9	53.3	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0	32.0
共重合体(C)													
共重合体の種類		C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2	C-2
配合部数(部)		60.0	94.0	60.0	94.0	53.1	38.7	60.0	60.0	60.0	60.0	48.0	36.0
樹脂組成物の物性													
メルトフローレート		3.2	4.5	3.2	4.8	3.4	1.8	3.6	3.2	4.2	3.4	2.2	5.2
アイゾット衝撃強度		55	5	52	10	52	42	40	44	42	30	36	5
引張り強度		550	650	560	260	540	400	420	550	480	480	460	350
光沢		88	96	82	55	88	75	70	86	72	82	85	82
黄色度		72	74	68	56	70	62	60	58	60	62	60	42
耐薬品性		×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	×

【0107】表-4より、次のことが明かとなる。

(1) 本発明に係るグラフト共重合体樹脂組成物は、耐衝撃性と加工性において優れており、バランスがと

(2) 本発明に係るグラフト共重合体樹脂組成物は、耐薬品性に優れている(実施例1~18参照)。

【0108】

【発明の効果】本発明に係るグラフト共重合樹脂組成物は、特定のグラフト共重合体A及びBならびに硬質重合体Cを特定比率にされてなるので、従来の樹脂組成物で*

*は得られなかったような優れた加工性、耐衝撃性及び耐薬品性を示し、その産業上の利用価値は極めて大である。

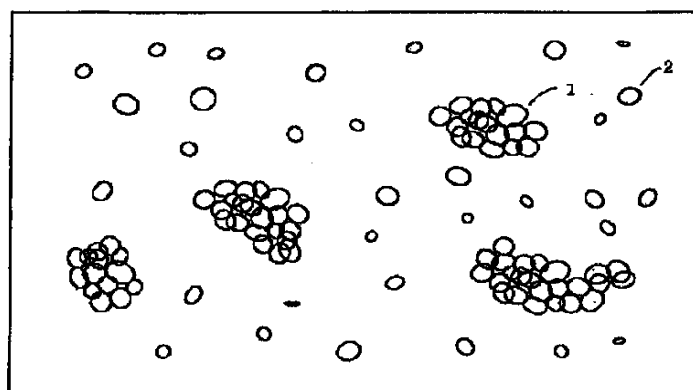
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るグラフト共重合樹脂組成物の、ゴム質重合体粒子の分散状態を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 ブドウ状二次粒子
- 2 一次粒子

【図1】



PAT-NO: JP406228409A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06228409 A
TITLE: GRAFT COPOLYMER RESIN COMPOSITION
PUBN-DATE: August 16, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ISHIGA, SHIGETO	
KAMOSHITA, TATSUJI	
KASHIWAGI, HIROKI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MONSANT KASEI KK	N/A

APPL-NO: JP05014802

APPL-DATE: February 1, 1993

INT-CL (IPC): C08L055/02 , C08L025/12

US-CL-CURRENT: 525/71

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a composition excellent in impact resistance, chemical resistance and moldability and useful for inner box materials for electric refrigerators, by including two kinds of graft copolymers and rigid copolymer.

CONSTITUTION: The composition contains (A) a graft copolymer whose rubber- based polymer has a form of globular particles 1, obtained by subjecting 20-90 pts.wt. mixture consisting of an aromatic vinyl, vinyl cyanide and other vinyl monomer to emulsion polymerization in the presence of 10-80 pts.wt. rubber- based polymer latex having $0.1-0.65\ \mu\text{m}$ (weight-average) particle diameter, (B) a graft copolymer whose rubber-based polymer has grape-like secondary particles 2 having $0.4-3\ \mu\text{m}$ particle diameter, obtained by subjecting a mixture consisting of an aromatic vinyl, vinyl cyanide and other vinyl monomer to emulsion polymerization in the presence of 10-80 pts.wt. rubber-based polymer latex having $0.05-0.2\ \mu\text{m}$ particle diameter and obtained by a conjugated diene monomer to emulsion polymerization with a vinyl monomer and (C) a rigid polymer obtained by polymerizing an aromatic vinyl with vinyl cyanide and other vinyl monomer in ratios of formula I, formula II and formula III.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio